

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319618

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. C09J133/04
C09J 7/02
C09J163/00

(21)Application number : 11-251393 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1999 (72)Inventor : TAKAHASHI HIROMI
OGAWA YUICHI

(30)Priority

Priority number : 11016643 Priority date : 26.01.1999 Priority country : JP
11064421 11.03.1999

JP

(54) ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive sheet having an excellent initial adhesive strength and low-temperature adhesive strength, especially an adhesive sheet for tires which is suitable as an indicator label which adheres to rubber tires such as automobile tires, aircraft tires, etc.

SOLUTION: In an adhesive sheet having a surface base material and an adhesive layer, the adhesive layer is prepared by blending from 3 to 45 pts.wt. liquid adhesion-imparting resin with 100 pts.wt. acrylic resin which contains an alkyl acrylate as the main monomer and has a glass transition temperature of from -60 to -30° C and crosslinking the mixture using a crosslinking agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The pressure sensitive adhesive sheet characterized by a binder layer being a layer which carried out 3-45 weight section combination of the liquefied tackifier to this acrylic resin 100 weight section at the acrylic resin which is glass transition point-60--30 degree C including acrylic-acid alkyl ester as a main monomer, and was made to construct a bridge by the cross linking agent in the pressure sensitive adhesive sheet which has a surface base material and a binder layer.

[Claim 2] The pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 whose acrylic-acid alkyl ester is 2-ethylhexyl acrylate.

[Claim 3] The pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 or 2 with which a liquefied tackifier is chosen from a terpene system and a rosin system and which is a kind at least.

[Claim 4] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-3 whose glass transition points of a liquefied tackifier are -20 degrees C or less.

[Claim 5] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-4 whose acid numbers of a liquefied tackifier are ten or less.

[Claim 6] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-5 whose cross linking agents are epoxy cross-linking agents.

[Claim 7] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-6 which are the pressure sensitive adhesive sheets for tires.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the pressure sensitive adhesive sheet for tires which was suitable as a display label which can especially be pasted up on rubber tires, such as a tire for automobiles, and an aircraft tire, about a pressure sensitive adhesive sheet about the pressure sensitive adhesive sheet excellent in initial adhesion and low-temperature adhesion.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the object for commerce, the object for office work, the object for production control, the object for physical distribution managements, home use, etc. reach far and wide very much, and the pressure sensitive adhesive sheet is used in forms, such as a label, a seal, a sticker, an emblem, and a delivery cut-form. When the general configuration of this pressure sensitive adhesive sheet is explained, in order to have a surface base material and a binder layer and to usually protect a binder stratification plane, it is a thing in the condition of having carried out the laminating of the exfoliation sheet. As a surface base material, papers, foil, nonwoven fabrics, or a film is used. Moreover, as a binder, the various binders of the emulsion mold of a rubber system, acrylic, and a vinyl ether system, a solvent mold, and a non-solvent mold are used. And what applied the remover like a silicone compound or a fluorine compound to the resin coating stencil paper which prepared the coating layer which uses a water soluble polymer and pigments, such as polyvinyl alcohol and starch, as a principal component in the poly lamination stencil paper which laminated resin films, such as polyethylene, in high density stencil paper like glassine as an exfoliation sheet, clay court paper, kraft paper, paper of fine quality, etc. or kraft paper, paper of fine quality, etc. is used.

[0003] As one application of a pressure sensitive adhesive sheet, there is a pressure sensitive adhesive sheet for tires which displays data for the PD of rubber tires, such as an automobile tire and an aircraft tire, etc. The pressure sensitive adhesive sheet for tires carries out attachment use of the pressure sensitive adhesive sheet which displayed data, designs, etc., such as a manufacture name, a tire name, tire width, ellipticity, tire structure, a diameter of a rim, a price, and a caution of operation, at a rubber tire.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the pressure sensitive

adhesive sheet was stuck on the tread side of a tire, since a tread side was quite a split face, it turned out that it is hard to paste up a pressure sensitive adhesive sheet firmly, and it tends to separate during storage of a tire, and conveyance.

[0005] Although the tread pattern with which the tread side of a tire was uneven as a result of this invention person's etc. inquiring about the pressure sensitive adhesive sheet for tires was formed, only the configuration did not cause peeling. It was the cause of the ease of separating when there is a lobe slack spew which advanced into the air bleed hole of metal mold, and remained in the tire at the time of vulcanization and this also sticks the pressure sensitive adhesive sheet for tires on a tread side. If research was repeated, since the release agent was used at the time of tire vulcanization, it found out that the release agent adhering to a tire front face and a spew did effect. Furthermore, also becoming low temperature considerably and becoming the cause of peeling also found out the environment where a tire was kept.

[0006] In order to prevent peeling the split face on these tire production process, and in respect of release agent adhesion, improvement in the adhesion to a tire especially initial adhesion, low-temperature adhesion, and a tuck is required. Therefore, when it performed making soft increase in quantity of the amount of coating of a binder, and a binder etc. and the pressure sensitive adhesive sheet for tires is pierced and processed, after pressure sensitive adhesive sheets' having adhered by the flash of a binder or removing the pressure sensitive adhesive sheet stuck on the tire, the binder remained in the tread side, a contaminant and dirt adhered to this part, and the fault that the appearance on the front face of a tire was not good was.

[0007] It has a high tuck, about the pressure sensitive adhesive sheet which was suitable as a new object for tires, the initial stickiness to a tire is good, a tire front face can be firmly pasted also in the time of low temperature, and this invention is further pierced, when there is no flash of the paste remainder when removing from a tire or the paste at the time of carrying out punching processing, it is excellent in the paste piece and the anchoring nature at the time, and aims at offering the pressure sensitive adhesive sheet which does not cause discoloration of a surface base material, either.

[0008]

[Means for Solving the Problem] (1) It is the pressure sensitive adhesive sheet characterized by this invention being the layer which the binder layer carried out 3-45 weight section combination of the liquefied tackifier to this acrylic resin 100 weight section at the acrylic resin which is glass transition point-60--30 degree C including acrylic-acid alkyl ester as a main monomer, and made construct a bridge by the cross linking agent in the pressure sensitive adhesive sheet which has a surface base material and a binder layer. The range of the glass transition point of acrylic resin is -60--40 degree C preferably. Moreover, a liquefied tackifier has desirable combination of 5 - 40 weight section to the acrylic resin 100 weight section, and especially its combination of 10 - 30 weight section is desirable.

[0009] (2) It is desirable that acrylic-acid alkyl ester is 2-ethylhexyl acrylate.

(3) The thing for which the above-mentioned liquefied tackifier is chosen from a terpene system and a rosin system and which is a kind at least is desirable.

(4) It is desirable that the glass transition point of the above-mentioned liquefied

tackifier is -20 degrees C or less.

(5) It is desirable that the acid number of the above-mentioned liquefied tackifier is ten or less.

(6) The above-mentioned cross linking agent has a desirable epoxy cross-linking agent.

(7) The above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet is suitable as a pressure sensitive adhesive sheet for tires.

[0010]

[Embodiment of the Invention] This invention is the layer which carried out 3-45 weight section combination of the liquefied tackifier to this acrylic resin 100 weight section, and was made to construct a bridge over the acrylic resin which is glass transition point -60 -- -30 degree C including acrylic-acid alkyl ester by the cross linking agent as a main monomer as a binder layer.

[0011] As acrylic-acid alkyl ester which is the main monomer of acrylic resin, the acrylic-acid alkyl ester whose carbon number of an alkyl group is one to about 14 can be used. Although a tack improves so that there are many carbon numbers, per carbon number 8, it becomes the maximum and a glass transition point becomes the lowest. Therefore, as for acrylic-acid alkyl ester, it is desirable that the carbon number of an alkyl group is five to about ten, and the acrylic-acid alkyl ester of a carbon number 8 and especially a desirable ingredient are 2-ethylhexyl acrylate more preferably.

[0012] Although acrylic resin may be constituted, it may come out, and two or more sorts of a certain acrylic-acid alkyl ester may be used together and copolymerization of an acrylic acid, a methacrylic acid, vinyl acetate, acrylonitrile, the polyvinyl pyrrolidone, etc. may be carried out, the glass transition point of acrylic resin needs to be -60 -- -30 degree C. If it is too soft in incidentally a glass transition point being less than -60 degrees C, and the flash (henceforth UZU) of a paste poses a problem and exceeds -30 degrees C when it is processed into a label, softness will be lacking and a problem will arise in adhesiveness. The glass transition point of desirable acrylic resin is -60 -- -40 degree C.

[0013] As a tackifier added for improvement in adhesion physical properties, although natural resin, polyterpene system resin, aliphatic series system hydrocarbon resin, cyclopentadiene system resin, aromatic series system petroleum resin, phenol system resin, alkyl-phenol-acetylene series resin, cumarone-indene system resin, vinyltoluene-alpha-methyl-styrene copolymers, these denaturation objects, etc., such as rosin, are mentioned, this invention uses a liquefied thing in these. Especially, it has broad compatibility, and a tack is expensive, the balance of a rosin system excellent in especially the tack in low temperature, a tack, and adhesion is excellent, and especially a terpene system with the large effectiveness at the time of low temperature is desirable. In addition, two or more sorts of liquefied tackifiers may be used together. Moreover, a tackifier solid in the range which does not spoil effectiveness to the liquefied tackifier of this invention may be used together.

[0014] the acrylic resin 100 weight section to which a liquefied tackifier uses acrylic-acid alkyl ester as a principal component -- receiving -- 3 - 45 weight section -- desirable -- 5 - 40 weight section -- it is more preferably blended suitably in the range of 10 - 30 weight section. Unless loadings fulfill 3 weight

sections, effectiveness, such as improvement in the low-temperature adhesion of a liquefied tackifier, is not demonstrated, but adhesion is inferior when 45 weight sections are exceeded.

[0015] It is an ideal that it is close to the glass transition point of the acrylic resin which uses the acrylic-acid alkyl ester (for example, 2-ethylhexyl acrylate) in this binder constituent as a principal component, and, as for the glass transition point of the above-mentioned liquefied tackifier, it is desirable that it is -20 degrees C or less. Although adhesion will incidentally improve if a glass transition point exceeds -20 degrees C, a tack and low-temperature adhesion decline remarkably.

[0016] Moreover, ten or less thing has the desirable acid number also in these liquefied tackifiers. The acid number is a value which shows the amount of carboxylic acids in a molecule, and cannot check easily the reaction of the acrylic resin and the cross linking agent whose one where a value is smaller is the principal component of a binder constituent. Moreover, a tack and low-temperature adhesion of the one where a value is smaller improve. Therefore, as for the acid number of the liquefied tackifier in the binder constituent for tires of this invention, ten or less are desirable.

[0017] In order to make a binder layer discover adhesion and cohesive force, a cross linking agent is blended with it. As a cross linking agent, cross linking agents, such as an isocyanate system, an epoxy system, and a metal chelate system, are mentioned. Especially, since [with the cross linking agent of an epoxy system sufficient / compatibility with acrylic resin] stability with the passage of time is good, it is desirable. although combination number of copies of a cross linking agent does not generally have ***** by the class of the acrylic resin to be used and cross linking agent -- the acrylic resin 100 weight section -- receiving -- 0.2 - 2.0 weight section extent -- desirable -- 0.3 - 1.0 weight section extent -- it is 0.3 - 0.5 % of the weight more preferably.

[0018] As a surface base material which constitutes the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, a well-known base material, for example, papers, synthetic-resin films (a synthetic paper is included), nonwoven fabrics, and metallic foils can use these layered products etc. further. The above-mentioned surface base material can be used as a surface base material which constitutes the pressure sensitive adhesive sheet for tires, and it is [no black-ization on the front face of a pressure sensitive adhesive sheet by the amine system antioxidant to which the sheet which performed metal vacuum evaporatio processing, or the synthetic-resin film which has the synthetic-resin film and cavity of 70% or more of opacity shifts from a tire, aromatic series system oil, etc.] and is desirable also in it.

[0019] As a sheet which gave metal vacuum evaporatio, what carried out vacuum evaporatio processing of the metals, such as aluminum, can be illustrated to base materials, such as a layered product of papers, such as paper of fine quality, art paper, coat paper, cast coated paper, paper in which the filling layer was formed, and a laminated paper, a film, a film, the layered product of paper and a film, paper, and a film, and a layered product of a film and a film. The synthetic-resin film which has the synthetic-resin film and cavity of 70% or more of opacity as a film including a synthetic paper is desirable.

[0020] Polyester, polypropylene, nylon, etc. are mentioned as synthetic resin of the

synthetic-resin film which has the synthetic-resin film and cavity of 70% or more of opacity. Especially, it has a cavity, and the white film of 70% or more of opacity is desirable, and especially the film especially of 2-24 or less hr(s) of oxygen permeability 350 cc/m is desirable. In addition, although especially the formation approach of a cavity etc. is not limited, the white polypropylene film made from Mobil (trade name: 150LLX-344 grade), the polyester film (trade name: diamond foil W900J grade) by diamond foil Hoechst A.G., and the polyester film (trade name: coulisse par G1211 grade) by Toyobo Co., Ltd. can be illustrated, for example.

[0021] The thickness of a surface base material is 10-150 micrometers, and, in the case of the sheet which has not given about 10-100 micrometers and metal vacuum evaporation in the case of the sheet which gave metal vacuum evaporation preferably, its about 60-150-micrometer thing is good. In addition, since flexibility is lacked and curved-surface imitation nature falls, the thing exceeding 150 micrometers has the trouble that the pressure sensitive adhesive sheet for tires becomes easy to peel from a tire. Moreover, that with which 10 micrometers is not filled pierces and the workability at the time of processing worsens. In the case of the sheet which has not given metal vacuum evaporation, if 60 micrometers is not fulfilled, there is a possibility that an amine system antioxidant, aromatic series system oil, etc. may shift to a label front face, and may black-size a label.

[0022] On the surface of a base material, record by printers, such as an easy-bonding layer for giving a printability, thermal transfer recording, and ink jet record, can also be smoothly established for information fields, such as a recording layer of a sake or magnetic recording, and a bar code, etc. suitably possible.

[0023] In order to make a binder layer form, apply the binder like the above to an exfoliation sheet, dry as occasion demands, make a binder layer form, apply a binder to a surface base material, and the approach and surface base material to stick, dry as occasion demands, a binder layer is made to form, and the approach of sticking an exfoliation sheet can be adopted. Since the sheet which gave metal vacuum evaporation, and an expensive sheet called a synthetic-resin film are used in the case of the pressure sensitive adhesive sheet for tires, it is desirable to adopt the approach of the former which applies a binder to an exfoliation sheet.

[0024] As a coater of this binder, a coater with well-known reverse roll coater, knife coating machine, bar coating machine, slot die coating machine, air knife coater, reverse gravure coating machine, BARIO gravure coating machine, curtain coating machine, etc. is used, and coverage is adjusted in the about two 15 - 100 g/m range with dry weight. Incidentally, less than [15g //m] in two, if the adhesive ability of the pressure sensitive adhesive sheet as an object for tires obtained becomes inadequate and 100 g/m² is exceeded on the other hand, there will be a possibility of becoming the cause of cohesive failure, at the time of exfoliation, and UZU will arise at the time of the lamination of a pressure sensitive adhesive sheet, and punching processing.

[0025] In addition, although it is in the inclination which produces UZU even when coverage is two or less 100 g/m, it can protect, if the non-coating part which does not carry out coating of the binder to a part for the edge of a pressure sensitive adhesive sheet is formed for example, and is desirable. This non-coating part inserts a tongue-shaped piece etc. in the case of a well-known approach, for

example, coating, and the approach which it applies to it as the binder of an insertion part does not adhere to a base material or an exfoliation sheet can apply it suitably.

[0026] Moreover, although the desiccation conditions after coating can perform a binder suitably, if space temperature is dried so that it may become 100–110 degrees C, UZU can be reduced more. When it dries at the space temperature of less than 100 degrees C, cohesive force is low and UZU tends to pose a problem. Moreover, since crosslinking reaction will advance considerably if it exceeds 110 degrees C, a binder becomes hard, and it is in the inclination for adhesion to decline.

[0027] A binder layer is not limited especially as a wrap exfoliation sheet, a fluoro-resin, silicone resin, etc. are applied to high density stencil paper like glassine, clay court paper, kraft paper or the paper that laminated films, such as polyethylene, in paper of fine quality, and the paper which applied polyvinyl alcohol, the acrylic ester copolymer resin, etc. to paper of fine quality so that it may become about [0.1–3g //m] two with dry weight, and what prepared stratum disjunctum by heat curing, ionizing-radiation hardening, etc. is used suitably. As a coater in this case, well-known coaters, such as a bar coating machine, an air knife coater, a direct gravure coating machine, an offset gravure coating machine, and a multistage roll coater, are used suitably.

[0028]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, of course, this invention is not limited to them.

[0029] To the acrylic resin (a trade name "SK dyne 1986H", the Soken Chemical & Engineering, Inc. make, –54 degrees C of glass transition points) used as an example 12-ethylhexyl acrylate principal component, 20 weight sections combination of the rosin system liquefied tackifier (the trade name "super ester WL" Arakawa chemical-industry incorporated company make, –28 degrees C of glass transition points) was carried out to the acrylic resin 100 weight section, the epoxy cross-linking agent (trade name "E-5C", Soken Chemical & Engineering, Inc. make) 0.4 weight section was added, and the binder constituent was obtained to it. By drying a binder constituent for 1 minute at spreading and 110 degrees C by the comma coating machine to a commercial polyethylene RENE lamination releasing paper (a trade name "SPL-10", Oji Kako Co., Ltd. make), so that it may become with dry weight 40g/m², the binder constituent was made to construct a bridge, subsequently it stuck as a surface base material with white coat aluminum vacuum evaporation polyester film (trade name "PETS#25" AJIYA aluminum incorporated company make) with a thickness of 25 micrometers, and the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained. In addition, the space temperature in the case of desiccation was 100–110 degrees C.

[0030] In example 2 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having made the rosin system liquefied tackifier into 5 weight sections.

[0031] In example 3 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having made the rosin system liquefied tackifier into 40 weight sections.

[0032] In example 4 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was

obtained like the example 1 except having made the terpene system liquefied tackifier (a trade name "YS resin LP", the Yasuhara Chemical, Inc. make, glass transition point-30--40 degree C) into 20 weight sections.

[0033] In example 5 example 4, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 4 except having made the terpene system liquefied tackifier into 5 weight sections.

[0034] In example 6 example 4, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 4 except having made the terpene system liquefied tackifier into 40 weight sections.

[0035] In example 7 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having considered as the rosin system liquefied tackifier (the trade name "rosin ester HD" Arakawa chemical-industry incorporated company make, 6 degrees C of glass transition points).

[0036] In example 8 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having considered as the rosin system liquefied tackifier (the "KE-364 trade-name C" Arakawa chemical-industry incorporated company make, -12.5 degrees C of glass transition points).

[0037] In example 9 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having considered as the petroleum resin system liquefied tackifier (a trade name "YS resin 50", the Yasuhara Chemical, Inc. make, -20 degrees C of glass transition points).

[0038] In example of comparison 1 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except not adding a rosin system liquefied tackifier.

[0039] In example of comparison 2 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having made the rosin system liquefied tackifier into 50 weight sections.

[0040] In example of comparison 3 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having considered as the solid rosin system tackifier (the trade name "super ester A-100" Arakawa chemical-industry incorporated company make, 100 degrees C of softening temperatures).

[0041] In example of comparison 4 example 4, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 4 except having made the terpene system liquefied tackifier into 50 weight sections.

[0042] In example 10 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having set up so that space temperature might become about 90-95 degrees C at the time of desiccation of a binder layer.

[0043] In example 11 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 except having set up so that space temperature might become about 115-120 degrees C at the time of desiccation of a binder layer.

[0044] In example 12 example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 1 using the acrylic resin (a trade name "EXK-95-181", the TOYO INK MFG. CO., LTD. make, -34.1 degrees C of glass transition points) which uses butyl acrylate as a principal component as acrylic resin except having used the cross linking agent (a trade name "BXX-5627", TOYO INK MFG.

CO., LTD. make) as a cross linking agent.

[0045] In example of comparison 5 example 12, the pressure sensitive adhesive sheet for tires was obtained like the example 12 except having not used a rosin system liquefied tackifier.

[0046] The flash (UZU) of the initial adhesion of the obtained pressure sensitive adhesive sheet for tires, low-temperature adhesion, a tuck, and the paste after a punch and contamination condition of a label printing side were evaluated. The result is also collectively indicated to Table 1. The evaluation conditions of the evaluation in Table 1 are as follows.

[0047] <Evaluation criteria> JIS [initial adhesion] Z According to 0237, the load (g/25mm) at the time of exfoliating 30 minutes after pasting at the include angle of 180 degrees at the tension rate of 300 mm/min was measured with the Instron mold tension tester. (Adherend: SUS plate)

O More than :1500g/25mm **:1000g / 25mm or more, less than [1500g/25mm] x:1000g / less than 25mm [0048] [Low-temperature adhesion] JIS Z The load

(g/25mm) at the time of exfoliating 30 minutes after pasting at the tension rate of 300 mm/min and the include angle of 180 degrees with the Instron mold tension tester under a -10-degree C environment according to 0237 was measured.

(Adherend: Tire)

O More than :400g/25mm **:200g / 25mm or more, less than [400g/25mm] x:200g / less than 25mm [0049] [Tuck] The wafer (12.5cm by 2.54cm) of the

obtained pressure sensitive adhesive sheet was pulled so that it might become 10cm of loop-formation length, and it set to the tongue of a tester, and the force in the tension rate of 300 mm/min required for tearing off was measured from the location whose spacing of a measurement plate and a tester tongue is 2.0cm.

(Measurement plate: SUS)

O More than more than :1200g **:800g, less than [less than / 1200g / x:800g]

[0050] That which pierced the wafer (15cm by 10cm) of the pressure sensitive adhesive sheet [the flash (UZU) of the paste after a punch flash] Obtained with the Onda printing machine, and carried out dregs raising after processing is insert by bright films, such as PET, and they are the bottom of 40 degrees C, and 10kg/cm² by 10t lab press (Oriental energy machine incorporated company make). The flash condition of the paste after apply a load for 10 minutes was judged visually.

O : -- **: without the flash of a paste -- level x: which is satisfactory practically although there is a flash of a paste a little -- the level [0051] which there is a paste flash considerably and poses a problem practically The wafer (20cm by 8cm) of the pressure sensitive adhesive sheet [contamination condition of a label printing side] Obtained was stuck on the automobile tire, it processed for five days at 70 degrees C, and contamination of a printing side was judged visually.

O Level x which is satisfactory practically although contamination of :printing side twists and there is contamination of a **:some : it is the level [0052] which there is remarkable contamination and poses a problem practically. Based on [comprehensive evaluation] each evaluation result, it judged synthetically.

O : -- extremely excellent **: O: outstanding -- xx: Level x: inferior which poses a problem practically -- very inferior [0053]

[Table 1]

	アクリル系 樹脂の 主成分	粘着付与樹脂					架橋剤 配合 部数	紙面温度 (℃)	初期 粘着力	低温 粘着力	タック	ウーズ	ラベル 汚染	総合 評価
		種類	配合 部数	T _g (℃)	酸価	形態								
実施例1	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	○	○	◎
実施例2	2EHA	ロジン系	5	-28	1以下	液状	0.4	100~110	△	○	○	○	○	○
実施例3	2EHA	ロジン系	40	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	△	○	○
実施例4	2EHA	テルペン系	20	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	○	○	◎
実施例5	2EHA	テルペン系	5	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	△	○	○	○	○	○
実施例6	2EHA	テルペン系	40	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	△	○	○
実施例7	2EHA	ロジン系	20	6	17	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
実施例8	2EHA	ロジン系	20	-12.5	35	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
実施例9	2EHA	石油樹脂系	20	-20	1以下	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
比較例1	2EHA	—	—	—	—	—	0.4	100~110	△	△	△	△	○	△~×
比較例2	2EHA	ロジン系	50	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	×	○	×
比較例3	2EHA	ロジン系	20	100(軟化点)	10以下	固体	0.4	100~110	△	×	△	○	○	×
比較例4	2EHA	テルペン系	50	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	×	○	×
実施例10	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	90~95	○	○	○	△	○	○
実施例11	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	115~120	○	○	△	○	○	○
実施例12	BA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	2.0	100~110	△	△	△	○	○	○~△
比較例5	BA	—	—	—	—	—	2.0	100~110	×	×	×	○	○	××

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

BA: ブチルアクリレート

[0054] Each example is excellent as a pressure sensitive adhesive sheet for tires so that clearly from the result of Table 1. When examples 1-3 are compared with the examples 1-3 of a comparison, it turns out that it is necessary to blend a liquefied rosin system tackifier with acrylic resin in the range of the amount of specification. When not using a tackifier at all (example 1 of a comparison), each fitness including initial adhesion is insufficient, and when a superfluous liquefied tackifier is used (example 2 of a comparison), UZU becomes severe and cannot put in practical use. Moreover, when a solid tackifier is used (example 3 of a comparison), low-temperature adhesion will become inadequate.

[0055] Examples 4-6 use a terpene system tackifier liquefied as a tackifier. It turns out that the effectiveness which was excellent when blended in the range of the amount of specification as compared with the example 1 of a comparison and the example 4 of a comparison is acquired. When not using a tackifier at all (example 1 of a comparison), each fitness including initial adhesion is insufficient, and when a superfluous liquefied tackifier is used (example 4 of a comparison), UZU becomes severe and cannot put in practical use.

[0056] Another liquefied rosin system tackifier is used for an example 7 and an example 8. If it compares example 1, the glass transition point (T_g) of a tackifier will exceed -20 degrees C, or when the acid number exceeds 10, it turns out that it is in low-temperature adhesion and the inclination which is inferior in UZU. A liquefied petroleum resin system tackifier is used for an example 9 as a tackifier. It turns out that a rosin system and a terpene system are excellent as compared with the example using the rosin system tackifier of an example 1, or the terpene system tackifier of an example 4.

[0057] An example 10 and an example 11 are examples which changed the desiccation conditions at the time of manufacture of an example 1. Although based also on combination of a binder, it turns out that quality, such as a tuck and UZU, deteriorates also according to desiccation conditions. An example 12 and the example 5 of a comparison are examples which use butyl acrylate as a principal component. When both are compared, by using a specific liquefied tackifier together shows that quality is improved. When an example 1 is compared with an

example 12, it turns out that 2-ethylhexyl acrylate is suitable as a main monomer.

[0058]

[Effect of the Invention] Thus, the pressure sensitive adhesive sheet of this invention has a high tack, was excellent in the initial adhesion and low-temperature adhesion over a tire, and the flash of the paste remainder when removing from a tire and the paste at the time of piercing and processing it turned up, the paste piece nature and anchoring nature at the time of punching processing were good, the label printing side by the shift matter from a tire was not polluted, either, and it was excellent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319618

(P2000-319618A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 133/04		C 0 9 J 133/04	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-251393

(22) 出願日 平成11年 9 月 6 日 (1999. 9. 6)

(31) 優先権主張番号 特願平11-16643

(32) 優先日 平成11年 1 月 26 日 (1999. 1. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-64421

(32) 優先日 平成11年 3 月 11 日 (1999. 3. 11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 高橋 博美

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2

王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内

(72) 発明者 小川 裕一

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2

王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 初期粘着力および低温粘着力に優れた粘着シート、とりわけ自動車用タイヤ、航空機用タイヤ等のゴムタイヤに接着可能な表示ラベルとして適したタイヤ用粘着シートに関するものである。

【解決手段】 表面基材および粘着剤層を有する粘着シートにおいて、粘着剤層がアクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして含み、ガラス転移点-60~-30℃であるアクリル系樹脂に、液状粘着付与樹脂を該アクリル系樹脂100重量部に対し3~45重量部配合し、架橋剤により架橋せしめた層であることを特徴とする粘着シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面基材および粘着剤層を有する粘着シートにおいて、粘着剤層がアクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして含み、ガラス転移点 -60°C ～ -30°C であるアクリル系樹脂に、液状粘着付与樹脂を該アクリル系樹脂100重量部に対し3～45重量部配合し、架橋剤により架橋せしめた層であることを特徴とする粘着シート。

【請求項2】アクリル酸アルキルエステルが2-エチルヘキシルアクリレートである請求項1記載の粘着シート。

【請求項3】液状粘着付与樹脂がテルペン系、ロジン系から選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2記載の粘着シート。

【請求項4】液状粘着付与樹脂のガラス転移点が -20°C 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項5】液状粘着付与樹脂の酸価が10以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項6】架橋剤がエポキシ系架橋剤である請求項1～5のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項7】タイヤ用粘着シートである請求項1～6のいずれか一項に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘着シートに関し、特に初期粘着力および低温粘着力に優れた粘着シートに関し、とりわけ自動車用タイヤ、航空機用タイヤ等のゴムタイヤに接着可能な表示ラベルとして適したタイヤ用粘着シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粘着シートは、商業用、事務用、工程管理用、物流管理用、家庭用等、非常に広範囲にわたって、ラベル、シール、ステッカー、ワッペン、配送伝票等の形で使用されている。この粘着シートの一般的構成を説明すると、表面基材と粘着剤層を有し、通常粘着剤層面を保護するために剥離シートを積層した状態のものである。表面基材としては紙類、フォイル類、不織布類あるいはフィルム等が使用される。また、粘着剤としてはゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系のエマルジョン型、溶剤型、無溶剤型の各種粘着剤が使用される。そして、剥離シートとしてはグラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙や上質紙等にポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネートしたポリラミ原紙、あるいはクラフト紙や上質紙等にポリビニルアルコール、澱粉等の水溶性高分子と顔料とを主成分とする塗工層を設けた樹脂コーティング原紙等にシリコン化合物やフッ素化合物の如き剥離剤を塗布したものが用いられる。

【0003】粘着シートの一つの用途として、自動車タ

イヤ、航空機用タイヤ等のゴムタイヤの物流等のためにデータを表示するタイヤ用粘着シートがある。タイヤ用粘着シートはメーカー名、タイヤ名、タイヤ巾、扁平率、タイヤ構造、リム径、価格、使用上の注意等のデータやデザインなどを表示した粘着シートをゴムタイヤに貼着使用するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、粘着シートをタイヤのトレッド面に貼付すると、トレッド面はかなり粗面であるため粘着シートが強固に接着しづらく、タイヤの保管中、運搬中に剥がれてしまい易いことが判った。

【0005】本発明者等はタイヤ用の粘着シートについて研究を行った結果、タイヤのトレッド面は、凸凹したトレッドパターンが形成されているが、その形状のみが剥がれの原因ではなかった。タイヤには、加硫時に金型の空気抜き孔に進入して残った突出部たるスピューがあり、これもタイヤ用粘着シートをトレッド面に貼付した場合の剥がれ易さの原因であった。研究を重ねると、タイヤ加硫時に離型剤を用いているため、タイヤ表面、スピューに付着した離型剤が影響を及ぼすことを見出した。さらに、タイヤが保管される環境はかなり低温になることも剥がれの原因となることも見出した。

【0006】これらタイヤ製造工程上における、粗面、離型剤付着面での剥がれを防ぐには、タイヤへの粘着力、特に初期粘着力、低温粘着力、タックの向上が必要である。そのため、粘着剤の塗工量の増量、粘着剤を柔らかくするなどを行うと、タイヤ用粘着シートを打ち抜き加工した場合に、粘着剤のはみ出しにより粘着シートどうしが付着してしまったり、タイヤに貼付した粘着シートを剥がした後に、トレッド面に粘着剤が残り、この部分にごみ、汚れが付着し、タイヤ表面の外観が良くないという欠点があった。

【0007】本発明は、新規なタイヤ用として適した粘着シートに関し、高タックを有し、タイヤへの初期貼付性が良く、低温時でもタイヤ表面に強固に接着でき、そして、タイヤから剥がした時の糊残りや打ち抜き加工した際の糊のはみ出しがない上、さらに打ち抜き時の糊切れや投锚性に優れ、表面基材の変色も起こさない粘着シートを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】(1)本発明は、表面基材および粘着剤層を有する粘着シートにおいて、粘着剤層がアクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして含み、ガラス転移点 -60°C ～ -30°C であるアクリル系樹脂に、液状粘着付与樹脂を該アクリル系樹脂100重量部に対し3～45重量部配合し、架橋剤により架橋せしめた層であることを特徴とする粘着シートである。好ましくはアクリル系樹脂のガラス転移点は -60°C ～ -40°C の範囲である。また、液状粘着付与樹脂はアクリル系

樹脂 100 重量部に対し、5～40 重量部の配合が好ましく、10～30 重量部の配合が特に好ましい。

【0009】(2) アクリル酸アルキルエステルが 2-エチルヘキシルアクリレートであることが好ましい。

(3) 上記液状粘着付与樹脂がテルペン系、ロジン系から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

(4) 上記液状粘着付与樹脂のガラス転移点が -20℃以下であることが好ましい。

(5) 上記液状粘着付与樹脂の酸価が 10 以下であることが好ましい。

(6) 上記架橋剤はエポキシ系架橋剤が好ましい。

(7) 上記粘着シートはタイヤ用粘着シートとして適している。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は粘着剤層として、アクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして含み、ガラス転移点 -60～-30℃であるアクリル系樹脂に、液状粘着付与樹脂を該アクリル系樹脂 100 重量部に対し 3～45 重量部配合し、架橋剤により架橋せしめた層である。

【0011】アクリル系樹脂の主モノマーであるアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が 1～14 程度のアクリル酸アルキルエステルが使用できる。炭素数が多いほどタックが向上するが、炭素数 8 あたりで極大となり、ガラス転移点は最も低くなる。従ってアクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が 5～10 程度であることが好ましく、より好ましくは炭素数 8 のアクリル酸アルキルエステル、特に好ましい材料は、2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0012】アクリル系樹脂を構成するアクリル酸アルキルエステルは、2 種以上併用してもよく、また、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ポリビニルピロリドンなどを共重合させてもよいが、アクリル樹脂のガラス転移点は、-60～-30℃である必要がある。因みにガラス転移点が -60℃未満であると、柔らかすぎてしまい、ラベルに加工した際に糊のはみ出し（以下ウーズともいう）が問題となり、-30℃を超えると、柔らかさが足りず、粘着性に問題が生じる。好ましいアクリル樹脂のガラス転移点は、-60～-40℃である。

【0013】粘着性物性の向上のために添加される粘着付与樹脂としては、ロジン等の天然樹脂、ポリテルペン系樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキルフェノール-アセチレン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体およびこれらの変性体などが挙げられるが、本発明はこれらの中で液状のものを使用する。中でも、幅広い相溶性を持ち、タックが高く、特に低温でのタックが優れているロジン系、タックと粘着力のバランスが優れてお

り、低温時の効果が大きいテルペン系が特に好ましい。なお、液状粘着付与樹脂を 2 種以上併用しても良い。また、本発明の液状粘着付与樹脂に効果を損なわない範囲で固形の粘着付与樹脂を併用しても良い。

【0014】液状粘着付与樹脂は、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル樹脂 100 重量部に対し、3～45 重量部、好ましくは 5～40 重量部、より好ましくは 10～30 重量部の範囲で適宜配合される。配合量が 3 重量部に満たないと、液状粘着付与樹脂の低温粘着力の向上等の効果が発揮されず、45 重量部を越えると、粘着力が劣る。

【0015】上記液状粘着付与樹脂のガラス転移点は該粘着剤組成物におけるアクリル酸アルキルエステル（例えば 2-エチルヘキシルアクリレート）を主成分とするアクリル樹脂のガラス転移点に近いことが理想であり、-20℃以下であることが好ましい。因みに、ガラス転移点が -20℃を超えると粘着力は向上するが、タックおよび低温粘着力が著しく低下する。

【0016】また、これら液状粘着付与樹脂の中でも酸価が 10 以下のものが好ましい。酸価は分子中のカルボン酸量を示す値であり、値の小さい方が粘着剤組成物の主成分であるアクリル樹脂と架橋剤との反応を阻害しにくい。また、値の小さい方がタック、低温粘着力が向上する。よって、本発明のタイヤ用粘着剤組成物における液状粘着付与樹脂の酸価は 10 以下が好ましい。

【0017】粘着剤層には、粘着力、凝集力を発現させるため他に架橋剤を配合する。架橋剤としては、イソシアネート系、エポキシ系、金属キレート系等の架橋剤が挙げられる。中でも、エポキシ系の架橋剤がアクリル系樹脂との相溶性がよく、また経時安定性が良いため好ましい。架橋剤の配合部数は使用するアクリル系樹脂、架橋剤の種類によって一概には言えないが、アクリル系樹脂 100 重量部に対し 0.2～2.0 重量部程度、好ましくは 0.3～1.0 重量部程度、より好ましくは 0.3～0.5 重量%である。

【0018】本発明の粘着シートを構成する表面基材としては、公知の基材、例えば紙類、合成樹脂フィルム類（合成紙を含む）、不織布類、金属箔類など、更にこれらの積層体などが使用できる。タイヤ用の粘着シートを構成する表面基材としても、上記表面基材が使用できるが、その中でも、金属蒸着処理を施したシート、または不透明度 70%以上の合成樹脂フィルムや空洞を有する合成樹脂フィルムなどがタイヤから移行してくるアミン系老化防止剤、芳香族系オイル等による粘着シート表面の黒色化がなく好ましい。

【0019】金属蒸着を施したシートとしては、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙、目止め層を形成した紙、ラミネート紙などの紙、フィルム、フィルムと紙の積層体、フィルムと紙とフィルムの積層体、フィルムとフィルムの積層体などの基材に、アルミニウム

などの金属を蒸着処理したものが例示できる。フィルムとしては、合成紙を含み、不透明度70%以上の合成樹脂フィルムや空洞を有する合成樹脂フィルムが好ましい。

【0020】不透明度70%以上の合成樹脂フィルムや空洞を有する合成樹脂フィルムの合成樹脂としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロンなどが挙げられる。中でも、空洞を有し、且つ不透明度70%以上の白色フィルムが好ましく、特に酸素透過率 $350\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下のフィルムが特に好ましい。なお、空洞の形成方法などは特に限定するものではないが、例えば、Mobiil社製の白色ポリプロピレンフィルム（商品名：150LLX-344等）、ダイヤホイル・ヘキスト株式会社製のポリエステルフィルム（商品名：ダイヤホイルW900J等）、東洋紡株式会社製のポリエステルフィルム（商品名：クリスパーG1211等）が例示できる。

【0021】表面基材の厚みは $10 \sim 150\mu\text{m}$ であり、好ましくは金属蒸着を施したシートの場合 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 程度、金属蒸着を施していないシートの場合 $60 \sim 150\mu\text{m}$ 程度のものがよい。なお、 $150\mu\text{m}$ を超えるものは柔軟性を欠き曲面追随性が低下するためタイヤ用粘着シートがタイヤからはがれ易くなるという問題点がある。また、 $10\mu\text{m}$ に満たないものは打ち抜き加工時の作業性が悪くなる。金属蒸着を施していないシートの場合、 $60\mu\text{m}$ に満たないとアミン系老化防止剤、芳香族系オイル等がラベル表面に移行してラベルを黒色化する恐れがある。

【0022】基材の表面には、印刷適性を付与するための易接着層、熱転写記録、インクジェット記録などのプリンターによる記録を可能にするための記録層、あるいは磁気記録、バーコード等の情報領域などを適宜設けることもできる。

【0023】粘着剤層を形成させるには、剥離シートへ前記の如き粘着剤を塗布し、必要により乾燥して粘着剤層を形成せしめ、表面基材と貼り合わせる方法、表面基材に粘着剤を塗布し、必要により乾燥して粘着剤層を形成せしめ、剥離シートを貼り合わせる方法が採用できる。タイヤ用粘着シートの場合、金属蒸着を施したシートや合成樹脂フィルムといった高価なシートを用いるので、剥離シートに粘着剤を塗布する前者の方法を採用することが好ましい。

【0024】この粘着剤の塗布装置としては、リバースロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、スロットダイコーター、エアナイフコーター、リバースグラビアコーター、バリオグラビアコーター、カーテンコーター等が公知の塗工機が使用され、塗布量は乾燥重量で $15 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 程度の範囲で調節される。因みに $15\text{g}/\text{m}^2$ 未満では、得られるタイヤ用としての粘着シートの接着性能が不十分となり、一方、 $100\text{g}/$

m^2 を超えると剥離時に凝集破壊の原因となるおそれがあり、また粘着シートの貼り合わせ時や打ち抜き加工時にウーズが生じたりする。

【0025】なお、塗布量が $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下の場合でもウーズを生じる傾向にあるが、例えば、粘着シートの縁部分に粘着剤を塗工しない未塗工部分を形成すると防ぐことができ好ましい。該未塗工部分は、公知の方法、例えば塗工の際に舌片などを挿入して、挿入部分の粘着剤が基材或いは剥離シートに付着しないようにして塗布する方法などが適宜適用できる。

【0026】また、粘着剤を塗工後の乾燥条件は、適宜行うことができるが、紙面温度を $100 \sim 110^\circ\text{C}$ となるように乾燥すればウーズをより低減できる。紙面温度 100°C 未満で乾燥した場合、凝集力が低く、ウーズが問題となりやすい。また、 110°C を超えると架橋反応がかなり進行するため粘着剤が硬くなり、粘着力が低下する傾向にある。

【0027】粘着剤層を覆う剥離シートとしては、特に限定されるものではなく、グラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙、または上質紙にポリエチレン等のフィルムをラミネートした紙、上質紙にポリビニルアルコールやアクリル酸エステル共重合体樹脂等を塗布した紙に、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を乾燥重量で $0.1 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 程度になるように塗布し、熱硬化や電離放射線硬化等によって剥離層を設けたものが適宜使用される。この場合の塗布装置としては、バーコーター、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、多段ロールコーター等の公知の塗工機が適宜使用される。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はそれらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

2-エチルヘキシルアクリレート主成分とするアクリル系樹脂（商品名「SKダイン1986H」、綜研化学株式会社製、ガラス転移点 -54°C ）に、ロジン系液状粘着付与樹脂（商品名「スーパーエステルWL」、荒川化学工業株式会社製、ガラス転移点 -28°C ）をアクリル系樹脂100重量部に対し、20重量部配合し、エポキシ系架橋剤（商品名「E-5C」、綜研化学株式会社製）0.4重量部を添加し、粘着剤組成物を得た。市販のポリエチレンエラミネート剥離紙（商品名「SPLE-10」、王子化工株式会社製）に粘着剤組成物を乾燥重量で $40\text{g}/\text{m}^2$ になるようにコンマコーターで塗布、 110°C で1分間乾燥することにより粘着剤組成物を架橋させ、次いで表面基材として厚さ $25\mu\text{m}$ の白コートアルミ蒸着ポリエステルフィルム（商品名「PET S #25」、アジアルミ株式会社製）と貼り合わせてタイヤ用粘着シートを得た。なお乾燥の際の紙面温度は 10

0～110℃であった。

【0030】実施例2

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂を5重量部とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0031】実施例3

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂を40重量部とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0032】実施例4

実施例1において、テルペン系液状粘着付与樹脂（商品名「YSレジンLP」、ヤスハラケミカル株式会社製、ガラス転移点-30～-40℃）を20重量部とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0033】実施例5

実施例4において、テルペン系液状粘着付与樹脂を5重量部とした以外は実施例4と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0034】実施例6

実施例4において、テルペン系液状粘着付与樹脂を40重量部とした以外は実施例4と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0035】実施例7

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂（商品名「エステルガムHD」、荒川化学工業株式会社製、ガラス転移点6℃）とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0036】実施例8

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂（商品名「KE-364C」、荒川化学工業株式会社製、ガラス転移点-12.5℃）とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0037】実施例9

実施例1において、石油樹脂系液状粘着付与樹脂（商品名「YSレジン50」、ヤスハラケミカル株式会社製、ガラス転移点-20℃）とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0038】比較例1

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂を添加しない以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0039】比較例2

実施例1において、ロジン系液状粘着付与樹脂を50重量部とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0040】比較例3

実施例1において、固形のロジン系粘着付与樹脂（商品名「スーパーエステルA-100」、荒川化学工業株式会社製、軟化点100℃）とした以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0041】比較例4

実施例4において、テルペン系液状粘着付与樹脂を50重量部とした以外は実施例4と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0042】実施例10

実施例1において、粘着剤層の乾燥の際、紙面温度が90～95℃程度とになるように設定した以外は、実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0043】実施例11

10 実施例1において、粘着剤層の乾燥の際、紙面温度が115～120℃程度とになるように設定した以外は、実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0044】実施例12

実施例1において、アクリル系樹脂としてブチルアクリレートを主成分とするアクリル系樹脂（商品名「EXK-95-181」、東洋インキ製造株式会社製、ガラス転移点-34.1℃）を用い、架橋剤として架橋剤（商品名「BXX-5627」、東洋インキ製造株式会社製）を用いた以外は実施例1と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0045】比較例5

実施例12において、ロジン系液状粘着付与樹脂を用いなかった以外は実施例12と同様にしてタイヤ用粘着シートを得た。

【0046】得られたタイヤ用粘着シートの初期粘着力、低温粘着力、タック、打ち抜き後の糊のはみ出し（ウーズ）、ラベル印刷面の汚染具合の評価を行った。その結果も表1に併せて記載する。表1における評価の評価条件は次のとおりである。

【0047】＜評価項目＞

30 [初期粘着力] JIS Z 0237に準じてインストロン型引張り試験機によって300mm/minの引張り速度で180°の角度で、貼付30分後の剥離した際の荷重（g/25mm）を測定した。（被着体：SUS板）

○：1500g/25mm以上

△：1000g/25mm以上、1500g/25mm未満

×：1000g/25mm未満

40 【0048】[低温粘着力] JIS Z 0237に準じて-10℃の環境下でインストロン型引張り試験機によって300mm/minの引張り速度、180°の角度で、貼付30分後の剥離した際の荷重（g/25mm）を測定した。（被着体：タイヤ）

○：400g/25mm以上

△：200g/25mm以上、400g/25mm未満

×：200g/25mm未満

50 【0049】[タック] 得られた粘着シートの小片（縦12.5cm×横2.54cm）をループ長10cmになるように引っ張り試験器のつまみにセットし、測定板

と試験器つまみの間隔が 2.0 cm の位置から 300 mm/min の引張り速度での引き剥がしに要する力を測定した。(測定板: SUS)

○: 1200 g 以上

△: 800 g 以上、1200 g 未満

×: 800 g 未満

【0050】[打ち抜き後の糊のはみ出し(ウーズ)]
得られた粘着シートの小片(縦15 cm×横10 cm)を恩田印刷機で打ち抜き加工後、カス上げたものをPET等の透明フィルムではさみ、10 t ラボプレス(東洋精機株式会社製)で40℃下、10 kg/cm²の荷重を10分間かけた後の糊のはみ出し具合を目視で判定した。

○: 糊のはみ出しがない

△: 若干糊のはみ出しがあるが、実用上問題のないレベル

×: かなり糊はみ出しがあり、実用上問題となるレベル

【0051】[ラベル印刷面の汚染具合] 得られた粘着シートの小片(縦20 cm×横8 cm)を自動車タイヤに貼付し、70℃で5日間処理し、印刷面の汚染を目視で判定した。

○: 印刷面の汚染がない

△: 若干の汚染はあるが、実用上問題のないレベル

×: かなりの汚染があり、実用上問題となるレベル

【0052】[総合評価] 各評価結果をもとに、総合的に判断した。

◎: 極めて優れている

○: 優れている

△: 実用上問題となるレベル

×: 劣っている

××: 非常に劣っている

【0053】

【表1】

	アクリル系 樹脂の 主成分	粘着付与樹脂					架橋剤 配合 部数	紙面温度 (℃)	初期 粘着力	低温 粘着力	タック	ウーズ	ラベル 汚染	総合 評価
		種類	配合 部数	T _g (℃)	酸価	形態								
実施例1	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	○	○	◎
実施例2	2EHA	ロジン系	5	-28	1以下	液状	0.4	100~110	△	○	○	○	○	○
実施例3	2EHA	ロジン系	40	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	△	○	○
実施例4	2EHA	テルペン系	20	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	○	○	◎
実施例5	2EHA	テルペン系	5	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	△	○	○	○	○	○
実施例6	2EHA	テルペン系	40	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	△	○	○
実施例7	2EHA	ロジン系	20	6	17	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
実施例8	2EHA	ロジン系	20	-12.5	35	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
実施例9	2EHA	石油樹脂系	20	-20	1以下	液状	0.4	100~110	○	△	○	△	○	○
比較例1	2EHA	—	—	—	—	—	0.4	100~110	△	△	△	△	○	△~×
比較例2	2EHA	ロジン系	50	-28	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	×	○	×
比較例3	2EHA	ロジン系	20	100(軟化点)	10以下	固体	0.4	100~110	△	×	△	○	○	×
比較例4	2EHA	テルペン系	50	-30~-40	1以下	液状	0.4	100~110	○	○	○	×	○	×
実施例10	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	90~95	○	○	○	△	○	○
実施例11	2EHA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	0.4	115~120	○	○	△	○	○	○
実施例12	BA	ロジン系	20	-28	1以下	液状	2.0	100~110	△	△	△	○	○	○~△
比較例5	BA	—	—	—	—	—	2.0	100~110	×	×	×	○	○	×

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

BA: ブチルアクリレート

【0054】表1の結果から明らかなように、各実施例はタイヤ用粘着シートとして優れたものである。実施例1~3と比較例1~3を比較すると、アクリル系樹脂に液状のロジン系粘着付与樹脂を特定量の範囲で配合する必要があることがわかる。粘着付与樹脂を全く用いない場合(比較例1)、初期粘着力をはじめとする各適性が不十分であり、過剰の液状粘着付与樹脂を用いた場合(比較例2)、ウーズがひどくなり実用化できない。また、固体の粘着付与樹脂を用いた場合(比較例3)、低温粘着力が不十分となってしまう。

【0055】実施例4~6は粘着付与樹脂として液状のテルペン系粘着付与樹脂を用いたものである。比較例1および比較例4と比較すると、特定量の範囲で配合すると優れた効果が得られることがわかる。粘着付与樹脂を全く用いない場合(比較例1)、初期粘着力をはじめとする各適性が不十分であり、過剰の液状粘着付与樹脂を

用いた場合(比較例4)、ウーズがひどくなり実用化できない。

【0056】実施例7および実施例8は、別の液状のロジン系粘着付与樹脂を用いたものである。実施例1と比較すると、粘着付与樹脂のガラス転移点(T_g)が-20℃を超える、或いは酸価が10を超える、低温粘着力、ウーズが劣る傾向にあることがわかる。実施例9は、粘着付与樹脂として、液状の石油樹脂系粘着付与樹脂を用いたものである。実施例1のロジン系粘着付与樹脂、或いは実施例4のテルペン系粘着付与樹脂を用いた例と比較するとロジン系、テルペン系が優れることがわかる。

【0057】実施例10および実施例11は、実施例1の製造時の乾燥条件を変更した例である。粘着剤の配合にもよるが、乾燥条件によってもタック、ウーズなどの品質が低下することがわかる。実施例12、比較例5は

ブチルアクリレートを主成分とする例である。両者を比較すると特定の液状粘着付与樹脂を併用することにより、品質が改善されることがわかる。実施例 1 と実施例 12 を比較すると 2-エチルヘキシルアクリレートが主モノマーとして適していることがわかる。

【0058】

【発明の効果】このように、本発明の粘着シートは高いタックを有し、タイヤに対する初期粘着力、低温粘着力に優れ、タイヤから剥がした時の糊残り、打ち抜き加工した際の糊のはみ出しがない上に、打ち抜き加工時の糊切れ性及び投錨性が良く、タイヤからの移行物質によるラベル印刷面も汚染されない優れたものであった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA04 AA10 AA17 AB01 CA02
CA04 CA06 CA08 CB02 CC02
CC03 DA02 DA04 DB02 FA01
4J040 BA202 DB042 DF041 DK012
DN072 EB032 EC002 EL012
GA07 JA09 JB09 KA16 KA26
LA02 LA06 NA16